

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/096935 A1

(51) 国際特許分類: C09D 185/00, B01J 35/02, 21/08,  
C01G 23/047, B32B 5/14, 27/18, 9/00

(74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒110-0016  
東京都台東区台東 2 丁目 2 4 番 1 0 号 エステビ  
ル 3 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005349

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-125146 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部日東  
化成株式会社 (UBENITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP];  
〒103-0004 東京都中央区東日本橋 1 丁目 1 番 7 号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 尚樹  
(TANAKA, Naoki) [JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市  
藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部日東化成株式会社内  
Gifu (JP). 鈴木 宏和 (SUZUKI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒  
500-8386 岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部日  
東化成株式会社内 Gifu (JP). 小池 匡 (KOIKE, Tadashi)  
[JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番  
1 号 宇部日東化成株式会社内 Gifu (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCATALYST COATING LIQUID, PHOTOCATALYST FILM AND PHOTOCATALYST MEMBER

(54) 発明の名称: 光触媒塗工液、光触媒膜および光触媒部材

(57) Abstract: A photocatalyst coating liquid is disclosed which is excellent in stability and enables to form a photocatalyst film on an organic base which photocatalyst film has excellent photocatalytic functions such as super-hydrophilicity and a property of maintaining super-hydrophilicity in the dark and excellent durability. A photocatalyst film formed by using such a photocatalyst coating liquid is also disclosed. The photocatalyst coating liquid contains (A) anatase titanium oxide particles, (B) a colloidal silica and (C) a binder composed of a hydrolysis-condensation product of a titanium alkoxide; and based on the total solid content, the content of component (A) is 5-50 mass%, the solid content of component (B) is 25-75 mass%, and the solid content of component (C) in terms of TiO<sub>2</sub> is 10-55 mass%. The photocatalyst film is formed by using this photocatalyst coating liquid.

(57) 要約: 本発明は、超親水性、暗所での超親水維持性能などの光触媒機能に優れると共に、良好な耐久性を有する光触媒膜を有機基材上に形成することができ、かつ安定性に優れる光触媒塗工液、およびそれを用いて形成された光触媒膜に関し、(A)アナターゼ型結晶からなる酸化チタン微粒子、(B)コロイダルシリカおよび(C)チタンアルコキシドの加水分解・縮合物からなるバインダーを含み、かつ固形分全量に基づき、(A)成分含有量が5~50質量%、(B)成分含有量が、固形分として25~75質量%および(C)成分含有量が、TiO<sub>2</sub>換算固形分として10~55質量%である光触媒塗工液、および該塗工液を用いて形成されてなる光触媒膜を提供するものである。

WO 2004/096935 A1

## 明 細 書

光触媒塗工液、光触媒膜および光触媒部材5 技術分野

- 本発明は、光触媒塗工液、光触媒膜および光触媒部材に関する。さらに詳しくは、本発明は、特に超親水性、暗所での超親水維持性能などの光触媒機能に優れ  
ると共に、それらの機能を長期間にわたって保持し得る良好な耐久性を有する光  
触媒膜を有機基材上に形成することができ、かつ安定性に優れる光触媒塗工液、  
10 それを用いて形成された上記性能を有する光触媒膜、および該光触媒膜を表面に  
有する防汚性フィルムなどの光触媒部材に関するものである。

背景技術

- 光触媒活性材料（以下、単に光触媒と称することがある。）は、そのバンドギャ  
ップ以上のエネルギーの光を照射すると、励起されて伝導帯に電子が生じ、かつ  
価電子帯に正孔が生じる。そして、生成した電子は表面酸素を還元してスーパー  
15 オキサイドアニオン（ $\cdot O^{2-}$ ）を生成させると共に、正孔は表面水酸基を酸化し  
て水酸ラジカル（ $\cdot OH$ ）を生成し、これらの反応性活性酸素種が強い酸化分解  
機能を発揮し、光触媒の表面に付着している有機物質を高効率で分解することが  
20 知られている。

このような光触媒の機能を応用して、例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、さらには  
は廃水中や廃ガス中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去など  
が検討されている。

- また、光触媒のもう1つの機能として、該光触媒が光励起されると、光触媒表  
25 面は、水との接触角が10度以下となる超親水化を発現することも知られている  
（例えば、国際特許公開96/29375号公報参照）。このような光触媒の超  
親水化機能を応用して、例えば高速道路の防音壁やトンネル内照明、街路灯など  
に対する自動車の排ガスに含まれる煤などによる汚染防止用に、あるいは自動車  
のボディーコートやサイドミラー用フィルム、防曇性、セルフクリーニング性窓

ガラス用などに光触媒を用いることが検討されている。

このような光触媒としては、これまで種々の半導体的特性を有する化合物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物、硫化カドミウムや硫化亜鉛などの金属硫化物などが知られているが、これらの中で

5 、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日常光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示す。

光触媒層をプラスチックなどの有機基材上に設ける場合、光触媒を直接コーティングすると、光触媒作用により該有機基材が短時間で劣化するのを免れないという問題が生じる。したがって、例えばプラスチックフィルム上に光触媒層を有

10 する光触媒フィルムにおいては、光触媒作用による基材フィルムの劣化を防止するためと、基材フィルムに対する密着性を向上させるために、通常中間層が設けられている。この中間層としては、一般にシリコーン樹脂やアクリル変性シリコーン樹脂などからなる厚さ数 $\mu\text{m}$ 程度のものが用いられている。

15 しかしながら、これらの中間層は、有機基材の劣化を防止する能力の持続性に劣り、有機基材が光触媒作用により、短時間で劣化しやすいという問題を有している。

一方、本発明者らは、先に、新規な機能性材料として種々の用途、例えば塗膜や、有機材料と無機または金属材料との接着剤、有機基材と光触媒塗膜との間に

20 設けられ、有機基材の劣化を防止する中間膜や、有機基材と無機系または金属系材料層との密着性を向上させる中間膜などの用途に有用な、厚さ方向に組成が連続的に変化する有機-無機複合傾斜材料を提案した（例えば、特開2000-336281号公報参照）。

この有機-無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物と金属系化合物との化学結

25 合物を含有する有機-無機複合材料であって、該金属系化合物の含有率が材料の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有し、上記の各種用途に有用な新規な材料である。

基材上に光触媒層を形成させる方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタリング法などのPVD法（物理気相蒸着法）や金属溶射法などの乾式法、塗工液を

使用する湿式法などが用いられる。基材が有機基材である場合、その耐熱性などの面から、光触媒層の形成に乾式法を用いることは好ましくないことが多く、一般的に塗工液を用いる湿式法が採用される。

塗工液を用いる湿式法においては、通常適当な溶媒中に、光触媒活性材料および必要に応じて用いられる光触媒促進剤や無機系バインダーなどを含む分散液からなる塗工液を調製し、この塗工液を基材に塗布し、乾燥処理することにより、光触媒層を形成する方法が用いられる。

前記塗工液に用いるバインダーとしては、例えばアルコキシシランなどの加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物が開示されている（例えば、特開 2000-86938 号公報、特開 2002-146283 号公報参照）。しかしながら、このようなバインダーを用いた光触媒層は耐水性に劣り、水によりバインダーであるシリカが溶出し、またそれに伴い光触媒である酸化チタン粒子などが脱落しやすくなり、その結果光触媒機能が低下するなどの問題がある。

また、加水分解性チタン化合物の加水分解、縮合により形成された反応の終結していない酸化チタンのゾルと、反応の終結した酸化チタン微粒子、例えば酸化チタン微粒子やコロイダルシリカなどを含む塗工液を基板表面に塗布成膜したのち、250～850℃で焼成して光触媒膜を形成する方法が開示されている（例えば、特許第 3317668 号公報参照）。しかしながら、この方法では、増粘成分として使用されるニトロセルロースを燃焼させるために高温の焼成温度を必要とし、有機基材上に光触媒膜を形成しにくいという問題がある。例えば、有機基材上に光触媒膜を形成させるために、塗膜を 200℃以下の温度で熱処理した場合には、増粘成分が塗膜中に多量に残留してドライ膜が得られず、その結果、タッキングを起こすこと等、十分な塗膜の強度が得られないものと予想される。

さらに、酸化チタンゾルと安定化チタンアルコキシドを含む塗工液から得られた光触媒膜を耐熱性基体表面に有する光触媒構造体が開示されている（例えば、特開平 9-248467 号公報参照）。この場合、光触媒膜はチタン化合物のみからなるため、セルフクリーニング材料として必要な暗所保持時の超親水維持性能がほとんど発現しないという問題がある、また、チタンアルコキシドの安定化剤として、キレート環を生成するグリコール類若しくは  $\beta$ -ジケトン類が使用さ

れており、したがって、光触媒膜の形成には、成膜後、350～750℃の温度で焼成が行われている。有機基材上に光触媒膜を形成しようとして、該基材の耐熱温度以下（例えば200℃以下）で塗膜を熱処理した場合、前記安定化剤が光触媒膜中に残存し、該光触媒膜の機能およびその他物性に悪影響を及ぼすなどの

5 問題が生じる。

特開平10-237353号公報では、アモルファス型チタン酸化物とケイ素酸化物と光触媒とを含む親水性コーティング剤が開示されているが、ここでいうアモルファス型チタン酸化物とは、実質、アモルファス型の過酸化チタン $\text{TiO}_2$ を指しており、100℃程度の比較的低温で結晶化しアナターゼ型チタン酸化

10 物に変化しやすいものである。

また各種有機基材等に光触媒膜を形成するために、有機溶剤に上記親水性コーティング剤のゾルを分散させようとする、直ちにゾルが凝集を引き起こし、成膜しても均質かつ平滑な膜は得られない。この為、上記親水性コーティング剤の分散媒は実質水系とする必要があるが、得られた塗工液自体の表面エネルギーが

15 高い故に、塗布される基材の材質が限定され、特に各種有機基材など比較的表面エネルギーの低い基材に対しては、前処理工程が必要になるなど汎用性に欠けると予想される。

### 発明の開示

20 本発明は、このような事情のもとで、特に超親水性、暗所での超親水維持性能などの光触媒機能に優れると共に、それらの機能を長期間にわたって保持し得る良好な耐久性を有する光触媒膜を有機基材上に形成することができ、かつ安定性に優れる光触媒塗工液、それを用いて形成された上記性能を有する光触媒膜、および該光触媒膜を表面に有する光触媒部材を提供することを目的とするものである。

25

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する塗工液が、成膜後、200℃以下で保持処理しても、前記の性能を有する光触媒膜を与えることができ、かつ安定性も良好であり、この塗工液によってその目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至

った。

すなわち、本発明は、

- (1) (A) アナターゼ型結晶を主成分とする酸化チタン微粒子、(B) コロイダルシリカおよび(C) チタンアルコキシドの加水分解・縮合物からなるバイ  
5 ンダーを含み、かつ固形分全量に基づき、(A) 成分含有量が5～50質量%、  
(B) 成分含有量が、固形分として25～75質量%および(C) 成分含有量が、  
TiO<sub>2</sub>換算固形分として10～55質量%であることを特徴とする光触媒塗  
工液、  
(2) 溶剤として、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、またはエチレ  
10 ングリコールモノアルキルエーテル類と炭素数4以下のモノアルコール類との混  
合物を含む上記(1)項に記載の光触媒塗工液、  
(3) 溶剤として、エチレングリコールモノアルキルエーテル類と炭素数4以下  
のモノアルコール類を、質量比10:0ないし4:6の割合で含む上記(2)項  
に記載の光触媒塗工液、  
15 (4) 上記(1)ないし(3)項のいずれか1項に記載の光触媒塗工液を用いて  
形成されたことを特徴とする光触媒膜、  
(5) 有機基材上に光触媒塗工液を用いて成膜された塗膜を、200℃以下の温  
度で保持処理してなる上記(4)項に記載の光触媒膜、  
(6) 有機基材上に中間膜を介して形成されてなる上記(5)項に記載の光触媒  
20 膜、  
(7) 中間膜が、有機-無機複合傾斜膜である上記(6)項に記載の光触媒膜、  
および  
(8) 上記(4)ないし(7)項のいずれか1項に記載の光触媒膜を表面に有す  
ることを特徴とする光触媒部材、  
25 を提供するものである。

本発明によれば、特に超親水性、暗所での超親水維持性能などの光触媒機能に  
優れると共に、それらの機能を長期間にわたって保持し得る良好な耐久性を有す  
る光触媒膜を有機基材上に形成することができ、かつ安定性に優れる光触媒塗工

液、それを用いて形成された上記性能を有する光触媒膜、および該光触媒膜を表面に有する光触媒部材を提供することができる。

## 5 発明を実施するための最良の形態

本発明の光触媒塗工液は、(A) アナターゼ型結晶を主成分とする酸化チタン微粒子、(B) コロイダルシリカおよび(C) チタンアルコキシドの加水分解・縮合物からなるバインダーを含む塗工液である。

10 前記(A)成分のアナターゼ型結晶を主成分とする酸化チタン微粒子(以下、アナターゼ結晶酸化チタン粒子と称することがある。)は、光触媒粒子であり、少量のルチル型結晶が混在していてもよく、また、窒化チタンや低次酸化チタン等を一部含む可視光応答型の光触媒粒子も使用することができる。このアナターゼ結晶酸化チタン粒子の平均粒子径は、1～500nmの範囲が好ましく、1～1000nmの範囲がより好ましく、1～50nmの範囲が優れた光触媒機能を有する  
15 ために最も好ましい。上記平均粒子径は、レーザー光を利用した散乱法によって測定することができる。

また、当該酸化チタン粒子の内部および/またはその表面に、第二成分として、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、PtおよびAuの中から選ばれる少なくとも1種の金属および/または金属化合物を含有させ  
20 ると、一層高い光触媒機能を有するため好ましい。前記の金属化合物としては、例えば、金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、さらには金属イオンなどが挙げられる。第二成分の含有量はその物質の種類に応じて適宜選定される。

このアナターゼ結晶酸化チタン粒子は、従来公知の方法によって製造することができるが、塗工液中に均質に分散させるために酸化チタンゾルの形態で用いるのが有利である。該酸化チタンゾルを製造するには、例えば粉末状のアナターゼ結晶酸化チタンを酸やアルカリの存在下で解こうさせてもよいし、粉碎によって粒子径を制御してもよい。また、硫酸チタンや塩化チタンを熱分解あるいは中和分解して得られる含水酸化チタンを物理的、化学的な方法で結晶子径、粒子径の  
25

制御を行ってもよい。さらにゾル液中での分散安定性を付与するために、分散安定剤を使用することができる。

本発明の光触媒塗工液において、(B)成分として用いられるコロイダルシリカは光触媒膜に、暗所保持時においても超親水維持性能を発現させる作用を有している。

光触媒は、紫外線などの光の照射によって、その表面に存在する有機物質を分解する性質や、超親水化を発現するが、暗所では、一般にこのような光触媒機能が発現されない。しかし、本発明のように、光触媒膜中にコロイダルシリカを含有させることにより、該光触媒膜は、暗所でも超親水維持性能を発現する。

このコロイダルシリカは、高純度の二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) を水性媒体に分散させてコロイド状にした製品であって、平均粒子径は、通常  $1 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは  $5 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲である。シリカゾルや、シリコンアルコキシドの加水分解・縮合物では、反応が終結していないので、水で溶出されやすく、それを含む光触媒膜は耐水性に劣る。一方、コロイダルシリカは、反応終結微粒子であるため、水で溶出されにくく、それを含む光触媒膜は、耐水性が良好なものとなる。

本発明の光触媒塗工液において、(C)成分として用いられるチタンアルコキシドの加水分解・縮合物は、耐水性のバインダーとして機能するものである。

前記チタンアルコキシドとしては、アルコキシシル基の炭素数が  $1 \sim 4$  のチタンテトラアルコキシドが好ましく用いられる。このチタンテトラアルコキシドにおいては、4つのアルコキシシル基は、たがいに同一でも異なってもよいが、入手の容易さなどの点から、同一のものが好ましく用いられる。該チタンテトラアルコキシドの例としては、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ- $n$ -プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ- $n$ -ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラ-sec-ブトキシドおよびチタンテトラ-tert-ブトキシドなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、前記チタンアルコキシドを加水分解・縮合させてバインダーを形成させるが、この加水分解・縮合反応は、後述の有機溶剤中において、例



えばチタンテトラアルコキシドに対して、好ましくは0.5～4倍モル、より好ましくは1～3倍モルの水を用い、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸の存在下、通常0～70℃、好ましくは20～50℃の範囲の温度において行うことができる。

- 5 本発明でいうチタンアルコキシドの加水分解・縮合物からなるバインダーは、少なからず有機未反応基が含まれた $TiO_xC_nH_m$ 構造を有しており、有機基材の燃焼温度以下では結晶化が起こりにくい。すなわち200℃以下においてはアモルファス形態を維持し、結晶化に伴う塗膜の脆弱化などが起こらないものであって、例えば、過酸化チタンからなるアモルファス型チタン酸化物とは本質的に異なるものである。

本発明の光触媒塗工液においては、該塗工液における各粒子の分散安定性などの塗工液安定性の点から、溶剤として、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、またはエチレングリコールモノアルキルエーテル類と炭素数4以下のモノアルコール類との混合物を含むことが好ましい。

- 15 前記エチレングリコールモノアルキルエーテル類としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのセロソルブ系溶剤を挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- 20 また、このエチレングリコールモノアルキルエーテル類と併用することができる炭素数4以下のモノアルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- 25 前記、分散媒であるエチレングリコールモノアルキルエーテル類あるいは炭素数4以下のモノアルコール類との混合物は、基材を選ばず、特に各種有機基材とのぬれ性は良好で、成膜することが容易である。

塗工液は、ゲル化や沈殿物の生成を引き起こし易く、安定性に問題を生じたり、また成膜時に白味を帯びて透明性が失われたりする場合があるため、前記、エ

チレングリコールモノアルキルエーテル類とモノアルコール類は、質量比 10 : 0 ないし 4 : 6 の割合が好ましい。

さらに、本発明の光触媒塗工液においては、添加した粒子の凝集などを防ぎ、塗工液を安定化させ、均質かつ平滑な塗膜を得るために、光触媒塗工液中の水の濃度を X モル／リットル、無機酸の水素原子濃度を Y モル／リットルとした場合、関係式

$$D > Y > E \quad \dots (a)$$

$$0.019 < Y < 0.3 \quad \dots (b)$$

$$1 < X < 14 \quad \dots (c)$$

10 (ただし、

$$D = 1.46 \times 10^{-2} X^2 - 4.06 \times 10^{-2} X + 3.93 \times 10^{-2}$$

$$E = -0.04 \times 10^{-2} X^2 + 1.66 \times 10^{-2} X - 2.88 \times 10^{-2}$$

である。)

を満たすことが好ましい。

15  $X \geq 14$  では均質かつ平滑な膜を得にくくなり、また、 $X < 14$  であっても、上記関係式 (a) ~ (b) を満たさない場合には、塗工液の安定性が悪くなることがある。

本発明の光触媒塗工液の調製方法としては特に制限はないが、例えば以下のようにして調製することができる。

20 まず、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、またはエチレングリコールモノアルキルエーテル類と炭素数 4 以下のモノアルコール類との混合物からなる有機溶剤中に、所定量のチタンアルコキシドに対して 0.5 ~ 4 倍モル、好ましくは 1 ~ 3 倍モルの水と、所定量の無機酸を加え、0 ~ 70℃ 程度、好ましくは 20 ~ 50℃ の温度において、チタンアルコキシドの加水分解・縮合反応を行ったバインダー液を添加後、所定量のアナターゼ結晶酸化チタンゾルとコロイダルシリカを加え、均質に分散させることにより、本発明の光触媒塗工液を調製することができる。

このようにして調製された光触媒塗工液を適当な基材上に、公知の方法、例えばディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイ

フコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などにより塗布し、成膜したのち、自然乾燥または加熱乾燥することにより、本発明の光触媒膜が得られる。加熱乾燥する場合は、200℃以下の温度を採用することができる。このように、成膜したのち、低温での保持処理により、形成された光触媒膜は、十分な光触媒機能を発現し得るので、基材としては、例えばセラミックス、ガラス、金属、合金などの耐熱性に優れる無機基材の他に、耐熱性に劣る有機基材も好適に用いることができる。

上記有機基材としては、例えばポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリスチレンやABS樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、6-ナイロンや6,6-ナイロンなどのポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂などからなる基材を挙げることができる。

なお、本発明における有機基材は、有機系材料以外の材料、例えば金属系材料、ガラスやセラミックス系材料、その他各種無機系材料からなる基材の表面に、有機系塗膜を有するものも包含する。

このような有機基材上に直接光触媒膜を形成すると、該光触媒膜の光触媒作用により、有機基材は短時間で劣化するため、通常有機基材と光触媒膜との間に、有機基材の劣化を抑制するための中間膜が介挿される。この中間膜としては、これまで各種中間膜、例えばシリコン樹脂膜、アクリル変性シリコン樹脂膜、有機-無機複合傾斜膜などが知られているが、本発明においては、有機基材および光触媒膜との密着性および有機基材の劣化防止性などの点から、有機-無機複合傾斜膜が好ましく用いられる。

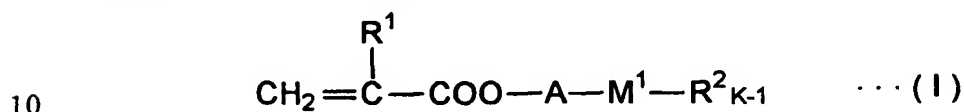
この有機-無機複合傾斜膜は、有機高分子化合物と金属酸化物系化合物とが化学的に結合した複合体を含み、かつ金属成分の含有率が該膜の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有するものである。このような複合傾斜膜は、(X)分子中に加水分解により金属酸化物と結合し得る金属含有基（以下、加水分解性

金属含有基と称することがある。)を有する有機高分子化合物と共に、(Y)加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物を加水分解処理してなるコーティング剤を用いて形成させることができる。

前記 (X) 成分の加水分解性金属含有基を有する有機高分子化合物は、例えば

5 (a) 加水分解性金属含有基を有するエチレン性不飽和単量体と、(b) 金属を含まないエチレン性不飽和単量体を共重合させることにより、得ることができる

上記 (X) (a) 成分である加水分解性金属含有基を有するエチレン性不飽和単量体としては、一般式 (I)



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $A$ はアルキレン基、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基、 $R^2$ は加水分解性基または非加水分解性基であるが、その中の少なくとも1つは加水分解により、(Y)成分と化学結合しうる加水分解性基であることが必要であり、また、 $R^2$ が複数の場合には、各 $R^2$ はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、 $M^1$ はケイ素、チタン、ジルコニウム、インジウム、スズ、アルミニウムなどの金属原子、 $k$ は金属原子 $M^1$ の価数である。)

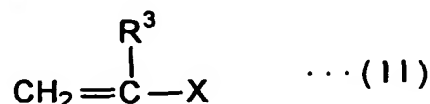
で表される基を挙げることができる。

上記一般式 (I) において、 $R^2$  のうちの加水分解により (Y) 成分と化学結合しうる加水分解性基としては、例えばアルコキシ基、イソシアネート基、塩素原子などのハロゲン原子、オキシハロゲン基、アセチルアセトネート基、水酸基などが挙げられ、一方、(Y) 成分と化学結合しない非加水分解性基としては、例えば低級アルキル基などが好ましく挙げられる。

一般式 (I) における  $-M^1R^2_{k-1}$  で表される金属含有基としては、例えば、  
25 トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリ-*n*-プロポキシシリル基、  
トリイソプロポキシシリル基、トリ-*n*-ブトキシシリル基、トリイソブトキシシリル基、  
トリ-*sec*-ブトキシシリル基、トリ-*tert*-ブトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジメチルメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、

- ル基、ジメチルクロロシリル基、メチルジクロロシリル基、トリイソシアナトシリル基、メチルジイソシアナトシリル基など、トリメトキシチタニウム基、トリエトキシチタニウム基、トリ-*n*-プロポキシチタニウム基、トリイソプロポキシチタニウム基、トリ-*n*-ブトキシチタニウム基、トリイソブトキシチタニウム基、トリ-*sec*-ブトキシチタニウム基、トリ-*tert*-ブトキシチタニウム基、トリクロロチタニウム基、さらには、トリメトキシジルコニウム基、トリエトキシジルコニウム基、トリ-*n*-プロポキシジルコニウム基、トリイソプロポキシジルコニウム基、トリ-*n*-ブトキシジルコニウム基、トリイソブトキシジルコニウム基、トリ-*sec*-ブトキシジルコニウム基、トリ-*tert*-ブトキシジルコニウム基、トリクロロジルコニウム基、またさらには、ジメトキシアルミニウム基、ジエトキシアルミニウム基、ジ-*n*-プロポキシアルミニウム基、ジイソプロポキシアルミニウム基、ジ-*n*-ブトキシアルミニウム基、ジイソブトキシアルミニウム基、ジ-*sec*-ブトキシアルミニウム基、ジ-*tert*-ブトキシアルミニウム基、トリクロロアルミニウム基などが挙げられる。
- この (a) 成分のエチレン性不飽和単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、上記 (b) 成分である金属を含まないエチレン性不飽和単量体としては、例えば一般式 (II)



- (式中、 $\text{R}^3$ は水素原子またはメチル基、 $\text{X}$ は一価の有機基である。)

で表されるエチレン性不飽和単量体、好ましくは一般式 (II-a)



(式中、 $\text{R}^3$ は前記と同じであり、 $\text{R}^4$ は炭化水素基を示す。)

- で表されるエチレン性不飽和単量体、あるいは上記一般式 (II-a) で表されるエチレン性不飽和単量体と、必要に応じて添加される密着性向上剤としての一般式 (II-b)



(式中、R<sup>5</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>6</sup>はエポキシ基、ハロゲン原子若しくはエーテル結合を有する炭化水素基を示す。)

で表されるエチレン性不飽和単量体との混合物を挙げることができる。

- 5    上記一般式 (II-a) で表されるエチレン性不飽和単量体において、R<sup>4</sup>で示される炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基を好ましく挙げることができる。炭素数1～10のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、
- 10    および各種のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。炭素数3～10のシクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基などが、炭素数6～10のアリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが、炭素数7～10のアラルキル基の例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基など
- 15    が挙げられる。

この一般式 (II-a) で表されるエチレン性不飽和単量体の例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

前記一般式 (II-b) で表されるエチレン性不飽和単量体において、R<sup>6</sup>で示されるエポキシ基、ハロゲン原子若しくはエーテル結合を有する炭化水素基としては、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基を好ましく挙げることができる。上記置換基のハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子がよい。上記炭化水素基の具体例としては、前述の一般式 (II

25

— a) における  $R^4$  の説明において例示した基と同じものを挙げる事ができる。

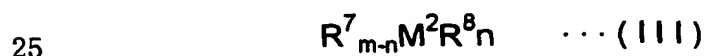
前記一般式 (II-b) で表されるエチレン性不飽和単量体の例としては、グリシジル (メタ) アクリレート、3-グリシドキシプロピル (メタ) アクリレート、  
5、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2-クロロエチル (メタ) アクリレート、2-ブロモエチル (メタ) アクリレートなどを好ましく挙げる事ができる。

また、前記一般式 (II) で表されるエチレン性不飽和単量体としては、これら以外にもスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -アセトキシスチレン、m-、o-  
10 または p-ブロモスチレン、m-、o-または p-クロロスチレン、m-、o-または p-ビニルフェノール、1-または2-ビニルナフタレンなど、さらにはエチレン性不飽和基を有する重合性高分子用安定剤、例えばエチレン性不飽和基を有する、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定剤なども用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

15 また、一般式 (II-a) で表されるエチレン性不飽和単量体と一般式 (II-b) で表されるエチレン性不飽和単量体とを併用する場合は、前者のエチレン性不飽和単量体に対し、後者のエチレン性不飽和単量体を 1 ~ 100 モル% の割合で用いるのが好ましい。

前記 (a) 成分の加水分解性金属含有基を有するエチレン性不飽和単量体と (b) 成分の金属を含まないエチレン性不飽和単量体とを、ラジカル重合開始剤の存在下、ラジカル共重合させることにより、(X) 成分である加水分解性金属含有基を有する有機高分子化合物が得られる。

一方、(Y) 成分の加水分解により金属酸化物を形成し得る金属含有化合物 (加水分解性金属含有化合物) としては、一般式 (III)



(式中の  $R^7$  は非加水分解性基、 $R^8$  は加水分解性基、 $M^2$  は金属原子を示し、 $m$  は金属原子  $M^2$  の価数であり、 $n$  は  $0 < n \leq m$  の関係を満たす整数である。)

で表される化合物又はその縮合オリゴマーが用いられる。

上記一般式 (III) において、 $R^7$ が複数ある場合は、複数の $R^7$ は同一であっても異なってもよく、 $R^8$ が複数ある場合、複数の $R^8$ は同一であっても異なってもよい。 $R^7$ で示される非加水分解性基としては、例えばアルキル基、アリール基、アルケニル基などが好ましく挙げられ、 $R^8$ で示される加水分解性基としては、例えば水酸基、アルコキシル基、イソシアネート基、塩素原子などのハロゲン原子、オキシハロゲン基、アセチルアセトネート基などが挙げられる。また、 $M^2$ で示される金属原子としては、例えばケイ素、チタン、ジルコニウム、インジウム、スズ、アルミニウムなどが挙げられる。

この一般式 (III) で表される化合物又はその縮合オリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシランなど、並びにこれらに対応するテトラアルコキシチタンおよびテトラアルコキシジルコニウム、さらにはトリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、トリ-*tert*-ブトキシアルミニウムなどの金属アルコキシド、あるいは金属アルコキシドオリゴマー、例えば市販品のアルコキシシランオリゴマーである「メチルシリケート 51」、「エチルシリケート 40」（いずれもコルコート社製商品名）、「MS-51」、「MS-56」（いずれも三菱化学社製商品名）など、さらにはテトライソシアナトシラン、メチルトリイソシアナトシラン、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシランなどが挙げられるが、この (Y) 成分としては、金属のアルコキシドが好適である。

本発明においては、この加水分解性金属含有化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明においては、アルコール、ケトン、エーテルなどの適当な極性溶剤中において、前記 (X) 成分の有機高分子化合物および (Y) 成分である少なくとも1種の加水分解性金属含有化合物からなる混合物を塩酸、硫酸、硝酸などの酸、あるいは固体酸としてのカチオン交換樹脂を用い、通常0～100℃、好ましく



は20～60℃の温度にて加水分解処理し、固体酸を用いた場合には、それを除去したのち、さらに、所望により溶剤を留去または添加し、塗布するのに適した粘度に調節して塗工液からなるコーティング剤を調製する。温度が低すぎる場合は加水分解が進まず、高すぎる場合は逆に加水分解・重合反応が速く進みすぎ、  
5 制御が困難となり、その結果得られる傾斜塗膜の傾斜性が低下するおそれがある。

無機成分は、その種類によっては塗工液調製後も、加水分解、重縮合が徐々に進行して塗布条件が変動する場合があるので、塗工液に不溶の固体の脱水剤、例えば無水硫酸マグネシウムなどを添加することにより、ポットライフの低下を防  
10 止することができる。この場合、塗工液は、該脱水剤を除去してから、塗布に用いる。

次に、このようにして得られた塗工液からなるコーティング剤を、有機基材表面に乾燥後の平均厚みが40～300nmの範囲になるように、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロー  
15 ルコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などの公知の手段により塗膜を形成し、公知の乾燥処理、例えば40～150℃程度の温度で加熱乾燥処理することにより、所望の有機-無機複合傾斜膜が形成される。

この複合傾斜膜の平均厚みが40nm未満では中間膜としての機能が十分に発揮されないし、300nmを超えるとクラックなどが発生するおそれがある。

20 このようにして形成された有機-無機複合傾斜膜においては、表面層は、複合膜中の金属成分の含有率はほぼ100%であって、基材方向に逐次減少していき、基材近傍ではほぼ0%となる。すなわち、該有機-無機複合傾斜膜は、実質上、有機基材に当接している面が有機高分子化合物成分のみからなり、もう一方の開放系面が金属酸化物系化合物成分のみからなっている。

25 本発明においては、このようにして形成された有機-無機複合傾斜膜上に、前述の本発明の光触媒塗工液を塗布、成膜したのち、200℃以下の温度で保持処理して、光触媒膜を設けることができる。この光触媒膜の厚みは、通常10nm～5μmの範囲で選定される。この厚みが10nm未満では光触媒機能が十分に発揮されないし、5μmを超えると厚みの割には光触媒機能の向上効果が認めら

れず、むしろクラックが生じたりする原因となる。好ましい厚みは30 nm～3 μmであり、特に30 nm～1 μmの範囲が好ましい。

このようにして形成された本発明の光触媒膜は、特に超親水性、暗所での超親水性維持性能などの光触媒機能に優れると共に、耐水性や機械的強度が良好であ

5 　　って、上記機能を長期間にわたって保持し得る良好な耐久性を有している。

本発明はまた、表面に前記光触媒膜を有する光触媒部材をも提供する。この光触媒部材は、その形状については特に制限はなく、例えばフィルム、シート、板状体、その他各種形状の構造体など、いずれであってもよい。該光触媒部材は、例えば防汚性部材などとして、各種用途に好適に用いられる。

10 本発明の光触媒部材がフィルム状である場合、例えば自動車、鉄道、船舶などの各種輸送機器のボディー、窓ガラスやミラー、住宅、ビル、マンションその他建築物や、天窓、明り取り窓を含む種々用途の窓、店舗のショーウィンドウや自動販売機、監視カメラ、太陽電池、道路照明、航空誘導灯などの各種カバーガラス、透明ウォール、ステンドグラス、道路案内標識や料金表、交通機関の乗り場  
15 案内標識や時刻表、各種会場や施設案内標識、内照式交通標識、LED交通標識、LED案内標識などの各種標識、内照設置型店舗看板、内照移動型店舗看板、各種ビル袖看板、駅立て、野立て、ロードサイドなどの各種自立型看板、EL発光表示型看板、LED式看板、テント看板、ネオンサイン看板、電柱看板の各種看板、道路用反射板、道路用反射ポールなどの各種反射板、高速道路などの遮音板、カー  
20 ポート、風雨よけ、ベランダカバー、自動車ミラー、カーブミラー、浴室鏡、各種ラベルやステッカー類、各種塗装板あるいは冷凍・冷蔵ショーケースや温室などの内側に貼付することにより、その貼り付け対象物の汚れ防止、水滴付着防止、視認性向上、滑雪性付与、内部空間の微量有害物質の分解およびガラス破損時の飛散防止などの効果を発揮する。

25      また、抗菌機能を利用して、食品包装用のラップフィルムとして、あるいは飲料水保存プラスチック容器の内面貼付用などとして用いることができる。

(实施例)

次に、本発明を、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例で得られた光触媒フィルムの性能は、以下に示す方法に従って評価した。

(1) 塗工液の安定性

光触媒液を作成から1週間後の塗工液の外観を目視観察により以下の様に評価した。

○：透明性を有している。×：ゲル化あるいは沈殿物を生じ著しく白濁している。

(2) 成膜性

作成した光触媒フィルムの成膜性を目視観察により以下の様に評価した。

○：透明性を維持しており良好。×：白味を帯び濁っている。

(3) 暗所での接触角10度未満の親水維持性能確認試験

紫外線を照射して十分に超親水性を発現させたサンプルを暗所に保管して、所定時間ごとに取り出し、水接触角計〔エルマ販売（株）製の水接触角測定器「G-1-1000」温度：25℃、湿度：50%〕で測定した。接触角が10度未満の場合を超親水維持性能発現期間とし、10℃を超過するのに要した日数を暗所での超親水性維持日数とした。

(4) 親水化速度測定

(3) の試験を実施したのち、接触角値が20°を超過したものについて、1 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、紫外線照射時間に対してその時点で示す接触角値の逆数(1/deg)をプロットすることにより、その傾きを親水化速度定数とし親水化速度を求めた。

(5) 鉛筆硬度試験

JIS K5400に準拠し、荷重100 gにて鉛筆引っ掻き試験を行った。測定回数全5回のうち、3回以上傷がついた場合に、その1ランク下の硬度を塗膜の硬度とした。

(6) 塗膜耐久性

JIS K 7350に準じたカーボンアーク式サンシャインウエザーメータ試験機〔試験機：スガ試験機（株）社製サンシャインウエザーメータ「S300」〕により、促進試験（サイクル：照射102分間、照射+降雨18分間の2時

間1サイクル、ブラックパネル温度： $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度： $55 \pm 5\%$ ）を300時間実施し、耐候試験前後で塗膜中のチタン原子、シリコン原子の量を蛍光X線測定[R i g a k u Z S X 1 0 0 e、X線管R h、感電圧50kV、管電流60mA]による各強度値から求め、強度値の変化量から各原子の減少量を算出して、塗膜の耐久性を評価した。すなわち、減少率が低いほど塗膜の耐久性が高い。

#### 製造例1

##### 有機-無機複合傾斜膜付きフィルムの作製

メチルメタクリレート10.9gおよびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.36gの混合溶液に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1gを溶解させた後、攪拌しながら $75^{\circ}\text{C}$ で3時間反応させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が約7万の共重合体を得た。この共重合体1.0gをメチルイソブチルケトン100mlに溶解させ、10g/リットル濃度の有機成分溶液を得た。

チタンテトライソプロポキシド10.0g(0.036モル)をエチルセロソルブ19.9g(0.221モル)に溶解した溶液に、60質量%硝酸水溶液1.68g(0.016モル)と、水0.61g(0.034モル)とエチルセロソルブ7.8g(0.087モル)との混合溶液を攪拌しながらゆっくり滴下し、その後 $30^{\circ}\text{C}$ で4時間攪拌して無機成分溶液を得た。

有機成分溶液5mlをメチルイソブチルケトン20mlに加えた後、エチルセロソルブ16.7ml、次いで有機成分溶液8.8mlを加えて成分傾斜膜塗工液を調製した。この塗工液をマイヤーバーにて $50\mu\text{m}$ 厚みのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(帝人デュポンフィルム(株)社製、「テトロンHB-3」)上にバーコートし、溶剤を揮発させて、厚さ100nmの有機-無機複合傾斜膜付きフィルムを得た。

#### 製造例2

##### バインダー液の作製

チタンテトライソプロポキシド10.00g(0.035モル)をエチルセロソルブ19.90g(0.221モル)に溶解した溶液に、60質量%硝酸水溶

液 1.68 g (0.016 モル) と水 0.61 g (0.034 モル) とエチルセロソルブ 7.80 g (0.087 モル) との混合溶液を攪拌しながらゆっくり滴下し、その後、30℃で4時間攪拌した。その後、エチルセロソルブ 77.60 g (0.863 モル) を加え、 $\text{TiO}_2$  換算で固形分濃度 2.38 質量%のバインダー液を作製した。

5 バインダー液を作製した。

ここで、バインダー液中の水は、60 質量%硝酸水溶液に含まれる水 (0.67 g) と、添加した水 (0.61 g) の合計で、1.28 g、60 質量%硝酸水溶液に含まれる硝酸は、1.01 g である。

実施例 1

10 エチルセロソルブ 94.11 g と n-プロパノール 133.59 g との混合物を攪拌しながら、これにバインダー液 44.12 g を添加し、次いで、60 質量%硝酸水溶液 0.81 g と水 20.40 g の混合液をゆっくりと滴下した。次いで、ここにアナターゼ型結晶の酸化チタン粒子分散液 [チタン工業 (株) 製「PC-201」、溶媒：水 77.2%、硝酸 2.1%、固形分濃度 20.7 質量部、平均粒径 20~40 nm] 1.45 g、コロイダルシリカ [日産化学工業 (株) 製「snowtex IPA-ST」、溶媒：イソプロピルアルコール 69.999 質量%、硝酸 0.001 質量%、固形分濃度 30 質量%、平均粒径 10~20 nm] 5.50 g を順次攪拌しながら、ゆっくり滴下することにより、光触媒塗工液を調製した。

20 ここで、光触媒塗工液に含まれる水の量は、バインダー液中の 0.48 g、60 質量%硝酸水溶液中の 0.32 g、添加した水の 20.40 g、アナターゼ型結晶の酸化チタン粒子分散液中の 1.12 g であり、合計は 22.32 g となり、1.24 モルである。また、硝酸の量は、バインダー液中の 0.38 g、添加した 60 質量%硝酸水溶液中の 0.50 g、アナターゼ型結晶の酸化チタン粒子分散液中の 0.03 g、コロイダルシリカ分散液中の  $5.50 \times 10^{-5}$  g であり、合計は 0.90 g となり、 $1.43 \times 10^{-2}$  モルである。上記調整した光触媒塗工液は 300 g、比重が 0.86 であることから、水の濃度は、3.6 モル/リットル、硝酸の水素原子濃度を  $4.1 \times 10^{-2}$  モル/リットルであった。

次に、製造例 1 で得た有機-無機複合傾斜膜付きフィルムの該傾斜膜上に、上記塗工液をマイヤーバーにて成膜し、溶剤を揮発させて厚さ 45 nm の光触媒膜を形成させ、光触媒フィルムを作製した。

- 5 得られた光触媒フィルムの性能について、鉛筆硬度試験、暗所での 10 度未満親水維持性能確認試験、親水化速度測定、およびカーボンアーク式サンシャインウェザーメータ試験 300 時間後のフィルムの蛍光 X 線分析から Ti 原子、Si 原子の減少率を算出した。塗工液中の各成分構成比を表 1 に性能を表 2 に示す。塗膜の耐久性は良好で、耐候試験後の組成の変化は殆ど無かった。

#### 実施例 2 ～ 6

- 10 塗工液中の各成分の含有割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに光触媒フィルムを作製した。

各塗工液の成分構成比を表 1 に、光触媒フィルムの性能を表 2 に示す。

塗膜の耐久性は良好で、耐候試験後の組成の変化は殆ど無かった。

#### 実施例 7 ～ 9

- 15 添加する水と酸の量を変え、塗工液中の水および酸の濃度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに光触媒フィルムを作製した。

各塗工液の成分構成比を表 1 に、光触媒フィルムの性能を表 2 に示す。

- 20 塗工液の安定性およびならびに成膜性は良好であり、光触媒フィルムの性能も変化はなかった。

#### 比較例 1 ～ 3

塗工液中の各成分の含有割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに光触媒フィルムを作製した。

各塗工液の性状を表 1 に、光触媒フィルムの性能を表 2 に示す。

- 25 比較例 4

実施例 1 において、チタンテトライソプロポキシドの代わりにテトラエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに光触媒フィルムを作製した。塗工液の性状を表 1 に、光触媒フィルムの性能を表 2 に示す。

塗膜の耐久性はNGで、耐候試験後にシリカが減少し組成が変化していた。

#### 比較例 5

実施例 4 においてコロイダルシリカの代わりに、比較例 4 で用いたテトラアル  
コキシシランの部分加水分解縮合物を用いた以外は、実施例 4 と同様にして塗工  
5 液を調整し、さらに光触媒フィルムを作製した。塗工液の性状を表 1 に、光触媒  
フィルムの性能を表 2 に示す。

塗膜の耐久性はNGで、耐候試験後にシリカが減少し組成が変化していた。

#### 比較例 6 ～ 9

添加する水と酸の量を変え、塗工液中の水および酸の濃度を表 1 に示すよう  
10 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに光触媒フィルム  
を作製した。

各塗工液の成分構成比を表 1 に、光触媒フィルムの性能を表 2 に示す。

塗工液の安定性または成膜性がNGであり、光触媒フィルムの性能を評価する  
に値しなかった。

表 1

		固形分中の各成分質量比				溶剤の成分質量比	水、酸の添加濃度			
		(A) アナターゼ・結晶酸化チタン微粒子	(B) コロイダルシリカ粒子	(C) チタンアルコキサイトの加水分解物	シリコンアルコキサイトの加水分解物	EC/n-PrOH	X	Y	E	D
実施例	1	10	55	35	—	5/5	3.6	0.041	0.082	0.026
	2	10	70	20	—	5/5	同上	同上	同上	同上
	3	20	45	35	—	5/5	同上	同上	同上	同上
	4	30	55	15	—	5/5	同上	同上	同上	同上
	5	50	40	10	—	5/5	同上	同上	同上	同上
	6	10	55	35	—	10/0	同上	同上	同上	同上
	7	10	55	35	—	5/5	4.8	0.137	0.181	0.042
	8	10	55	35	—	5/5	9.6	0.273	0.995	0.094
	9	10	55	35	—	5/5	13.4	0.137	2.117	0.122
比較例	1	70	20	10	—	5/5	3.6	0.041	0.082	0.026
	2	10	5	85	—	5/5	同上	同上	同上	同上
	3	3	62	35	—	5/5	同上	同上	同上	同上
	4	10	55	—	35	5/5	同上	同上	同上	同上
	5	30	—	15	55	5/5	同上	同上	同上	同上
	6	10	55	35	—	5/5	同上	0.137	同上	同上
	7	10	55	35	—	5/5	9.6	0.41	0.995	0.094
	8	10	55	35	—	5/5	同上	0.048	同上	同上
	9	10	55	35	—	5/5	15.2	0.273	2.795	0.131



表 2

		塗 液 の 安定性	成膜性	超親水化 維持日数	親水化速度	鉛筆硬度	塗膜耐久性	
							T i 原子 減 少 率 (%)	S i 原子 減 少 率 (%)
実 施 例	1	○	○	7 日	0.010	H	0.6	1.3
	2	○	○	14 日	0.018	HB	0.3	1.7
	3	○	○	5 日	0.015	H	0.8	1.1
	4	○	○	14 日	0.052	HB	0.9	0.9
	5	○	○	4 日	0.089	B	1.1	0.7
	6	○	○	7 日	0.091	H	0.5	1.0
	7	○	○	7 日	0.011	H	0.5	1.1
	8	○	○	7 日	0.010	H	0.6	1.4
	9	○	○	7 日	0.011	H	0.6	1.3
比 較 例	1	○	○	1 日	0.152	3B	1.9	1.1
	2	○	○	—	親水化せず	3H	1.8	0.3
	3	○	○	7 日	0.004	H	1.1	1.2
	4	○	○	14 日	0.014	B	0.7	34.0
	5	○	○	14 日	0.002	B	2.1	54.0
	6	×	—	—	—	—	—	—
	7	×	—	—	—	—	—	—
	8	×	—	—	—	—	—	—
	9	○	×	—	—	—	—	—

## 産業上の利用の可能性

- 5 本発明の光触媒塗工液によれば、特に超親水性、暗所での超親水維持性能などの光触媒機能に優れると共に、良好な耐久性を有する光触媒膜を得ることができ、防汚性フィルムなどの光触媒部材に好適に使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) アナターゼ型結晶を主成分とする酸化チタン微粒子、(B) コロイ  
5 ダルシリカおよび(C) チタンアルコキシドの加水分解・縮合物からなるバイン  
ダーを含み、かつ固形分全量に基づき、(A) 成分含有量が5～50質量%、(B)  
成分含有量が、固形分として25～75質量%および(C) 成分含有量が、  
TiO<sub>2</sub>換算固形分として10～55質量%であることを特徴とする光触媒塗工  
液。
- 10 2. 溶剤として、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、またはエチレ  
ングリコールモノアルキルエーテル類と炭素数4以下のモノアルコール類との混  
合物を含む請求項1に記載の光触媒塗工液。
3. 溶剤として、エチレングリコールモノアルキルエーテル類と炭素数4以下  
のモノアルコール類を、質量比10：0ないし4：6の割合で含む請求項2に記  
15 載の光触媒塗工液。
4. 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の光触媒塗工液を用いて形成され  
たことを特徴とする光触媒膜。
5. 有機基材上に光触媒塗工液を用いて成膜された塗膜を、200℃以下の温  
度で保持処理してなる請求項4に記載の光触媒膜。
- 20 6. 有機基材上に中間膜を介して形成されてなる請求項5に記載の光触媒膜。
7. 中間膜が、有機-無機複合傾斜膜である請求項6に記載の光触媒膜。
8. 請求項4ないし7のいずれか1項に記載の光触媒膜を表面に有することを  
特徴とする光触媒部材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005349

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D185/00, B01J35/02, B01J21/08, C01G23/047, B32B5/14,  
B32B27/18, B32B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D1/00-C09D201/10, B01J35/00-B01J35/12,  
B01J21/00-B01J21/20, C01G23/00-C01G23/08,  
B32B1/00-B32B35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L(QUESTEL), JICST(JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-269414 A (Central Glass Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims; Par. Nos. [0016], [0017] (Family: none)	4, 5, 6, 7, 8 1 2, 3
X Y A	JP 10-204323 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. Nos. [0012] to [0029] & US 6110269 A & DE 19802392 A1	4, 5, 6, 7, 8 1 2, 3
X Y A	WO 99/41322 A1 (Toto Ltd.), 19 August, 1999 (19.08.99), Claims; Par. No. [0069] & JP 2000-531507 A	4, 5, 6, 7, 8 1 2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 July, 2004 (22.07.04)

Date of mailing of the international search report  
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005349

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-55580 A (Canon NTC Kabushiki Kaisha), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; Par. Nos. [0062], [0063], [0069] (Family: none)	4, 5, 6, 7, 8 1, 2, 3
X A	JP 10-60665 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims; Par. Nos. [0009], [0012], [0019] & JP 10-68091 A & US 6071606 A & GB 2316687 A & DE 19736925 A1	4, 5, 6, 7, 8 1, 2, 3
X A	JP 2000-302441 A (JSR Corp.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	4, 5, 6, 7, 8 1, 2, 3
X A	JP 2003-13007 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	4, 5, 6, 7, 8 1, 2, 3
Y A	JP 11-262669 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 28 September, 1999 (28.09.99), Claims; Par. No. [0069] (Family: none)	1, 4, 5, 6, 7, 8 2, 3
Y A	JP 11-18589 A (Achilles Corp.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Par. No. [0069] (Family: none)	1, 4, 5, 6, 7, 8 2, 3
Y A	JP 2003-41034 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims (Family: none)	6, 7, 8 1, 2, 3, 4, 5
Y A	JP 2000-336281 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Claims & EP 1174470 A1 & US 6737145 B1 & WO 00/23523 A1	6, 7, 8 1, 2, 3, 4, 5
P, X P, A	JP 2004-99879 A (JSR Corp.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims (Family: none)	4, 5, 6, 7, 8 1, 2, 3
A	JP 10-237353 A (Tao Inc.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C09D185/00, B01J35/02, B01J21/08, C01G23/047,  
B32B5/14, B32B27/18, B32B9/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C09D1/00-C09D201/10, B01J35/00-B01J35/12,  
B01J21/00-B01J21/20, C01G23/00-C01G23/08,  
B32B1/00-B32B35/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971年-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994年-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996年-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL),  
JICST (JOIS),

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 11-269414 A(セントラル硝子株式会社),1999.10.05, [特許請求の範囲],[0016],[0017] (FAMILY: NONE)	4,5,6,7,8 1 2,3
X Y A	JP 10-204323 A(日産自動車株式会社),1998.08.04, [特許請求の範囲],[0012]-[0029] &US 6110269 A &DE 19802392 A1	4,5,6,7,8 1 2,3
X Y A	WO 99/41322 A1(東陶機器株式会社),1999.08.19, [特許請求の範囲],[0069] &JP 2000-531507 A	4,5,6,7,8 1 2,3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

4V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-55580 A(キャノン・エヌ・ティ・シー株式会社),2003.02.26, [特許請求の範囲],[0062],[0063],[0069] (FAMILY : NONE)	4,5,6,7,8 1,2,3
X A	JP 10-60665 A(セントラル硝子株式会社),1998.03.03, [特許請求の範囲],[0009],[0012],[0019] &JP 10-68091 A &US 6071606 A &GB 2316687 A &DE 19736925 A1	4,5,6,7,8 1,2,3
X A	JP 2000-302441 A(ジェイエスアール株式会社),2000.10.31, [特許請求の範囲],[0005] (FAMILY : NONE)	4,5,6,7,8 1,2,3
X A	JP 2003-13007 A(日本ユニカー株式会社),2003.01.15, [特許請求の範囲],[0024] (FAMILY : NONE)	4,5,6,7,8 1,2,3
Y A	JP 11-262669 A(住友大阪セメント株式会社),1999.09.28, [特許請求の範囲],[0069] (FAMILY : NONE)	1,4,5,6,7,8 2,3
Y A	JP 11-18589 A(アキレス株式会社),1999.01.26, [特許請求の範囲],[0069] (FAMILY : NONE)	1,4,5,6,7,8 2,3
Y A	JP 2003-41034 A(宇部日東化成株式会社),2003.02.13, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	6,7,8 1,2,3,4,5
Y A	JP 2000-336281 A(宇部日東化成株式会社),2000.12.05, [特許請求の範囲] &EP 1174470 A1 &US 6737145 B1 &WO 00/23523 A1	6,7,8 1,2,3,4,5
P, X P, A	JP 2004-99879 A(J S R株式会社),2004.04.02, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	4,5,6,7,8 1,2,3
A	JP 10-237353 A(株式会社タオ),1998.09.08, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**